

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-374070

出 願 人

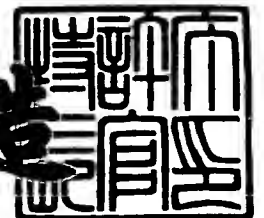
Applicant(s):

三井金属鉱業株式会社

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3077324

【書類名】 特許願

【整理番号】 MS0120-P

【提出日】 平成12年12月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 63/00
H05K 01/03

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市鎌倉橋 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社
銅箔事業本部 銅箔事業部内

【氏名】 佐藤 哲朗

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市鎌倉橋 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社
銅箔事業本部 銅箔事業部内

【氏名】 浅井 務

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111774

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 大輔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 079718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物、その樹脂化合物を用いた絶縁層形成用樹脂シート及び樹脂付銅箔、並びにそれらを用いた銅張積層板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プリント配線板の層間絶縁層を構成するために用いる樹脂化合物において、

当該樹脂化合物は、窒素が 5 ～ 2 5 重量%であるエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ系樹脂と、熱硬化性を有するマレイミド化合物とを含み、ハロゲン元素を含有しない組成とし、これを有機溶剤で溶解したものであることを特徴とするプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物。

【請求項 2】 エポキシ系樹脂は、1 分子あたり 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂と、分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーおよび必要に応じて添加される架橋剤と、分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤とからなる請求項 1 に記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物。

【請求項 3】 1 分子あたり 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂は、ハロゲン元素を含まないエポキシ樹脂であって、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂のいずれか 1 種又は 2 種以上である請求項 2 に記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物。

【請求項 4】 分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーは、末端基に水酸基を有するポリエーテルサルホン樹脂、分子内に繰り返しの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂のいずれか 1 種又は 2 種以上である請求項 2 又は請求項 3 に記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物。

【請求項 5】 分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤は、メラミン、ベンゾクアナミンの 1 種又は 2 種と、フェノー

ル類およびホルムアルデヒドを用いた縮合反応により得られる化合物とからなり、窒素含有量が5～25重量%である請求項2～請求項4のいずれかに記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物。

【請求項6】 熱硬化性を有するマレイミド化合物は、N, N' - (4, 4 - ジフェニルメタン) ビスマレイミド、ビス (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニ) メタン、2, 2ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、及びこれらのマレイミド化合物とポリアミン類のマイケル付加反応により得らる熱硬化性マレイミド化合物のいずれか1種又は2種以上である請求項2～請求項5のいずれかに記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物。

【請求項7】 請求項1～請求項6のいずれかに記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物の製造方法であって、

溶媒を除く樹脂化合物の総量を100重量部としたときに、エポキシ樹脂は20～70重量部、分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーは5～30重量部、熱硬化性を有するマレイミド化合物は10～50重量部、残部が必要に応じて添加される架橋剤及び分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤となる組成割合とし、これを溶媒中に添加し溶解した後の固形分が40～50重量%になるようにするものであることを特徴とするプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物の製造方法。

【請求項8】 溶媒は、N - メチルピロリドンとメチルエチルケトンとの混合溶媒であって、N - メチルピロリドン/メチルエチルケトン = 50/50～40/60 (重量比) の範囲の混合比としたものである請求項7に記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物の製造方法。

【請求項9】 請求項1～請求項6のいずれかに記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物を半硬化状態のシート状とした銅張積層板製造用の絶縁層形成用樹脂シート。

【請求項10】 請求項1～請求項6のいずれかに記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物を用いて銅箔の表面に樹脂層を形成した樹脂付銅箔

【請求項 1 1】請求項 9 に記載の絶縁層形成用樹脂シートを用いて製造した銅張積層板。

【請求項 1 2】請求項 1 0 に記載の樹脂付銅箔を用いて製造した銅張積層板

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は、プリプレグのような絶縁層構成材料を用いることなくプリント配線板の製造の可能な樹脂付銅箔、及び難燃性に優れた銅張積層板及びプリント配線板に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般的に、電子、電気製品に広く使用されるプリント配線板を製造するために用いる銅張積層板は、ガラスクロス、クラフト紙、ガラス不織布等にフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸させ、その樹脂を半硬化状態としたいわゆるプリプレグを用いて、その片面若しくは両面に銅箔を張り合わせて積層することにより製造されるものである。

【0 0 0 3】

また、多層プリント配線板として分類される 3 層以上の銅張積層板を製造する場合には、一旦銅張積層板の表面に導電回路形成を行った内層基材を作成し、この内層基材の表面にプリプレグを介して銅箔を両面に張り合わせる等して製造されている。

【0 0 0 4】

近年、プリント配線板の小型化、高密度化に伴い、プリント配線板の表面に、微細な非貫通穴いわゆるバイアホールを設けることが一般化している。このバイアホールを形成する方法として、レーザー加工やプラズマ加工が用いられる場合がある。このとき、銅張積層板の絶縁層内にガラス繊維の如き無機成分を骨格材として含有する状態（例えば、FR-4 基材と称されるガラスエポキシ プリプレグで構成された絶縁層の場合が該当する。）では、レーザー光線やプラズマ

によって樹脂成分は容易に昇華蒸発するものの、骨格材である無機成分が加工性を阻害することになる。このため、均一な穴明け加工を可能とする事を目的に、骨格材を含まず樹脂成分のみで絶縁層を構成して使用する場合が多い。また、骨格材を含まないと言うことは、骨格材の持つ表面の凹凸、畝り等の銅張積層板表面の平面性に与える影響を排除することができ、極めて平坦な表面を得ることが出来るのである。例えば、前述のFR-4基板では、熱間プレス成形後の銅張積層板の外層銅箔の表面に、絶縁層の骨格材であるガラスクロスのカロス目が浮きだし、液体レジスト等の薄い厚さのレジスト層を構成する場合には、レジスト層に厚さのバラツキを生じ、結果としてエッチング回路の幅精度を悪化させるものとなっていたのである。従って、骨格材を排除することで、このような問題を解消できるのである。

【0005】

骨格材を含まない状態で銅張積層板の絶縁層を構成する場合、①液状の樹脂を内層基板の表面上に塗布して、そこに銅箔を貼り付ける方法、②半硬化状態の熱硬化性樹脂からなる樹脂フィルムを、内層基板と張り付ける銅箔との間に挟み込んで加熱成形する方法、③銅箔の表面に樹脂層を形成した樹脂付銅箔を、基材若しくは内層基板の表面に直接張り付ける等の方法、のいずれかにより多層銅張積層板の製造がなされ、いわゆる外層回路の形成やバイアホール形成を行いプリント配線板に加工されてきた。

【0006】

前記した①の方法は、液状の樹脂を、既に内層回路が形成され、凹凸を持つ表面形状を有する内層基板の表面上に、樹脂を精度よく均一に塗工する困難さや、スルーホール等を形成する際の層間導通メッキを行う場合は、貫通孔若しくは穴部の内壁に付着した樹脂分を研磨除去する等の手間がかかるといった問題がある。また、前記した②の方法で用いる樹脂フィルムは、プラスチックフィルムに樹脂組成物を塗布することにより製造されるが、使用後に破棄されるプラスチックフィルムのコストがかかり、廃棄物としても大量のものが発生し、環境保護の観点から、環境保護を重視する現代社会において受け入れられるものではない。

【0007】

従って、種々の観点から考えるに、樹脂付銅箔を用いることが最も有利であるとの結論に達し、前記した③の方法が広く一般的に普及してきている。樹脂付銅箔に用いられる樹脂成分としては、エポキシ樹脂を主成分として用いることが多い。この樹脂付銅箔に関して、本発明者等は、鋭意研究の結果として、プリント配線板用の銅張積層板の製造に好適な、様々な樹脂付銅箔をすでに提案しており、この樹脂付銅箔を用いてプリント配線板を製造することにより、レーザー加工法を用いたバイアホール等の形成が容易で、しかも安定したファインピッチ回路の形成が可能となるため、高密度プリント配線板の製造に広く貢献してきた。

【 0 0 0 8 】

このような樹脂付銅箔を用いて製造された銅張積層板は、プリント配線板用として、実用上満足できる耐熱性、電気特性、耐薬品特性を有し、広く市場に供給されてきた。

【 0 0 0 9 】

従来市場に供給されてきた樹脂付銅箔の樹脂層の形成に用いた樹脂には、難燃性を付与するためにハロゲン化エポキシ樹脂や、ハロゲン系難燃剤を用いてきた。難燃性に対する要求は、電子、電気機器の使用時の安全性を考慮し、発火現象を起こさないよう、一定の基準をクリアすることがP L規格等の観点からも求められるのである。

【 0 0 1 0 】

この難燃性に対する基準は、プリント配線板の品質規格に種々のものが存在し、各家電メーカー、産業用電子機器メーカー等が独自の基準を採用している場合も存在する。中でも、米国の保険会社の保険対象品目と出来るか否かの基準を定めた通称「UL規格」と言われるUL 7 9 6の第1 8項に定められた基準が、実質的な世界標準としてのデファクトスタンダードとなっており、プリント配線板にとっては、非常に重要な品質項目の一つである。難燃性の評価試験は、銅張積層板を製造した後、不燃物である銅箔を除去した状態の基板に対して行われるものである。従って、樹脂付銅箔自体として難燃性が求められるのではなく、銅張積層板として、銅箔を除去した状態における難燃性を問題とするのであり、このときに基板側に残留することになる樹脂付銅箔の樹脂層の難燃特性が問題となる

のである。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、樹脂付銅箔の樹脂層の形成に用いる樹脂に添加したハロゲン元素は、廃棄後の燃焼処理において、有毒な化合物を発生する場合があることが報告され、ハロゲン系難燃剤を使用しない樹脂化合物及び樹脂付銅箔等の開発が求められてきた。

【 0 0 1 2 】

この問題の解決を図るため、ハロゲン系難燃剤の代替品として、赤燐や燐酸エステルに代表される燐化合物や、金属水酸化物などの無機物を樹脂に添加することが提案されてきている。

【 0 0 1 3 】

その一方で、燐化合物を使用した場合には、樹脂の耐水性や耐熱性が悪くなる点が指摘されており、プリント配線板の製造工程及び使用時の安全信頼性が低下する可能性がある。また、金属水酸化物を使用した場合は樹脂組成物が堅く脆くなり、樹脂と銅箔の引き剥がし強度が大幅に低下し、結果として、基材に対する銅箔の密着不良が生ずるといった問題が存在した。

【 0 0 1 4 】

従って、ハロゲン元素を含まない樹脂化合物を用いて、樹脂付銅箔の樹脂層を形成し、且つ上述した問題点のない銅張積層板の製造が可能で、高度な難燃性を有し、かつ優れた耐水性、耐熱性、および基材と銅箔との間の良好な引き剥がし強さを有することが求められてきたのである。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、以下に説明する樹脂化合物を開発し、この樹脂化合物を用いた樹脂シート及び樹脂付銅箔を開発したのである。また、これらを用いて銅張積層板製造することで、耐熱性及び耐燃性の双方の特性に優れたプリント配線板の提供を可能としたのである。

【 0 0 1 6 】

まず、請求項 1 に記載の発明は、プリント配線板の層間絶縁層を構成するために用いる樹脂化合物において、当該樹脂化合物は、窒素が 5 ～ 2 5 重量%であるエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ系樹脂と、熱硬化性を有するマレイミド化合物（含有量の限定可能？）とを含み、ハロゲン元素を含有しない組成とし、これを有機溶剤で溶解したものであることを特徴とするプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物としている。

【 0 0 1 7 】

本件発明において、層間絶縁層構成用の樹脂化合物を構成するエポキシ系樹脂の成分中の硬化剤の窒素量が 5 ～ 2 5 重量%である場合、難燃性や吸水率の観点において良好な性能が発揮できるものとなり、適正なエポキシ樹脂の硬化剤を選択的に使用すれば、硬化したエポキシ樹脂が自己消化性を備えたものとなるのである。そして、本件発明では、これに加え、それ自体で高い難燃性を備えた熱硬化性を有するマレイミド化合物を併用することにより、より高い耐熱性及び難燃性を有する層間絶縁層構成用の樹脂化合物を提供しようとするものである。更に、このような組成とすることで、難燃性を付与するために添加していた塩素等に代表されるハロゲン元素を除去することが可能となり、銅張積層板及びプリント配線板の廃棄段階における、自然環境に対する負荷を軽減することが可能となるのである。

【 0 0 1 8 】

この請求項 1 に記載の層間絶縁層構成用の樹脂化合物は、基本的にはエポキシ系樹脂とマレイミド化合物により構成されるものとして記載している。ここで言うエポキシ系樹脂とは、エポキシ樹脂類を主剤として用い、少なくとも当該エポキシ樹脂の硬化に必要な樹脂硬化剤を含有するものを意味し、必要に応じて加えられるメラミン樹脂、フェノール樹脂等の他の樹脂成分、硬化促進剤、泡消剤、レベリング剤等を含む場合をも想定している。これらの添加成分により、樹脂の硬化速度の調整や、コスト削減の効果を得ることが可能である。化学的な意味合いにおける一般的な概念として、エポキシ樹脂硬化剤を含まないとするとエポキシ樹脂の硬化を容易に行うことは不可能となるからである。また、本件発明に言うマレイミド化合物については、請求項 2 に記載の層間絶縁層構成用の樹脂化合

物の説明において、詳細に説明することとする。

【0019】

請求項1の中には、「窒素が5～25重量%である硬化剤を含むエポキシ系樹脂と、熱硬化性を有するマレイミド化合物とを含むものである」と記載している。これは別個に製造した「窒素が5～25重量%である硬化剤を含むエポキシ系樹脂」と「熱硬化性を有するマレイミド化合物」とを混ぜ合わせる事により得られる層間絶縁層構成用の樹脂化合物のみを意味する場合に限らず、エポキシ樹脂と前記エポキシ樹脂硬化剤等を溶解する際に、当該マレイミド化合物を同時に添加して得た層間絶縁層構成用の樹脂化合物等をも含む概念として記載している。即ち、層間絶縁層構成用として用いる樹脂化合物を製造する際の構成化合物を混ぜ合わせる順序には、特段の制限は存在しないのである。

【0020】

なお、溶解に用いる溶剤については、以下の製造方法の説明において述べることとする。上述した層間絶縁層構成用の樹脂化合物は、銅張積層板の、銅箔回路層間の絶縁樹脂層を形成するために用いるのである。

【0021】

そして、請求項2には、エポキシ系樹脂は、1分子あたり2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂と、分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーおよび必要に応じて添加される架橋剤と、分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤とからなる請求項1に記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用樹脂としているように、本件発明において用いるエポキシ樹脂としては、ここに掲げたものを用いることが望ましい。

【0022】

エポキシ樹脂としては、1分子あたり2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂を用いるのである。1分子あたり1個のグリシジル基を備えたエポキシ樹脂を用いた場合は、樹脂の架橋状態が不十分になりやすく、難燃性の低下を引き起こす原因となり、本発明の目的を達成し得ないものとなるのである。この条件を満たす限り、エポキシ樹脂として、一般的に電気、電子材料に使用されるものであれば、特に制限なく使用できるが、本発明の趣旨から、実質的にハロゲンを

含有しないエポキシ樹脂を用いることが好ましいのである。

【0023】

1分子あたり2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂は、樹脂化合物の総量を100重量部とすると、20～70重量部であることが望ましい。当該エポキシ樹脂の配合割合が、20重量部未満であれば、銅張積層板に加工した後の銅箔と基材間との接着性の低下を引き起こし、引き剥がし強度が低下する傾向にある。これに対し、当該エポキシ樹脂の配合割合を、70重量部以上とした場合には、樹脂化合物の流動性が大きくなりすぎ、その取り扱いが困難であり、銅箔上に樹脂層を形成する際、若しくは後述する樹脂シートを製造する際の膜厚制御が困難となるのである。

【0024】

従って、請求項3に、1分子あたり2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂は、ハロゲン元素を含まないエポキシ樹脂であって、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂のいずれか1種又は2種以上である請求項2に記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用樹脂と記載したように、ここに記載したハロゲン元素を含まないエポキシ樹脂を用いることが最も好ましいものである。これらは、プリント配線板の製造用途において、耐燃性のみならず、基材と銅箔との引き剥がし強さ、耐薬品性能等の諸特性において、総合的に見て最も安定した基板性能を引き出すことが可能なものである。

【0025】

請求項2に「分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーおよび必要に応じて添加される架橋剤」とある中の「分子内に架橋可能な官能基を有するポリマー」は、樹脂化合物を銅箔上に塗布して銅箔上に樹脂層を形成し樹脂付銅箔に加工した際の樹脂層に生ずるクラックの発生を防止し、銅張積層板に加工した後の切断、破碎時に樹脂粉末が飛散するのを防止し、且つ樹脂層を形成する前の樹脂化合物としての粘度調整を行い一定の範囲の流動性を確保するために用いるのである。

【 0 0 2 6 】

ここで当該ポリマーは、請求項 4 に記載したように、分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーは、末端基に水酸基を有するポリエーテルサルホン樹脂、分子内に繰り返しの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂のいずれか 1 種又は 2 種以上を用いることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

ここで述べたように、末端基に水酸基を有するポリエーテルサルホン樹脂や、分子内に繰り返しの水酸基を有するポリビニルアセタール樹脂や、フェノキシ樹脂に相当するものであれば、特に限定は要さない。前述したポリマーの水酸基のように、分子内に架橋可能な官能基を備えたポリマーを用いて、十分な架橋反応を行わせることが出来れば、樹脂化合物が硬化して銅張積層板の一部となった場合にでも、非常に優れた耐熱性を銅張積層板若しくはその銅張積層板を用いて製造されるプリント配線板に対して付与することが出来るのである。従って、分子内に架橋可能な官能基を持たないポリマーを使用した樹脂化合物を用いた場合は、当該樹脂化合物の硬化した後の耐熱性が非常に悪くなるので使用出来ないこととなるのである。

【 0 0 2 8 】

そして、この分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーは、樹脂化合物の総量を 1 0 0 重量部としたときに、5 ～ 3 0 重量部の範囲とすることが望ましい。当該ポリマーが、5 重量部未満の場合は、樹脂層の割れや、樹脂粉末の飛散を防止する効果が得られず、3 0 重量部以上とした場合には、樹脂の流動性が低くなりすぎ、エポキシ樹脂が過剰量となった場合と同様に、銅箔上に樹脂層を形成する際、若しくは後述する樹脂シートを製造する際の膜厚制御が困難となるのである。

【 0 0 2 9 】

「必要に応じて添加される架橋剤」とは、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に対するブロックイソシアネート等、ポリマーの種類に応じて用いるものであり、ポリマーの種類に応じて適宜変更使用されるものと考えべきものであるため、ここで特段の限定を要するものではない。また、本件発明において、架橋剤は常

に必要となるものではない。例えば、ポリマーにポリエーテルサルホン樹脂を用いた場合などは、別個に架橋剤を加えなくとも、エポキシ樹脂と架橋反応が行えるためである。

【 0 0 3 0 】

請求項 2 の「分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤」とは、請求項 5 に記載したように、メラミン、ベンゾクアナミンの 1 種又は 2 種と、フェノール類およびホルムアルデヒドを用いた縮合反応により得られる化合物とからなり、窒素含有量が 5 ～ 2 5 重量%のものを用いるのが最も好ましい。より具体的には、大日本インキ製の A T ノボラック樹脂である商品名 L A - 7 0 5 4 等である。これらの化合物をエポキシ樹脂の硬化剤として使用した本件発明に係る樹脂化合物が硬化した場合には、自己消化性を備えることとなるのである。

【 0 0 3 1 】

分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、使用されるエポキシ樹脂との当量比や、実験値より算出されるものであるので、特に限定して明記すべきものではないと考える。

【 0 0 3 2 】

マレイミド化合物としては、請求項 6 として記載した熱硬化性を有するマレイミド化合物を用いることが最も好ましい。N, N' - (4, 4 - ジフェニルメタン) ビスマレイミド、ビス (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニ) メタン、2, 2 ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン等の化合物である。また、更に、これらのマレイミド化合物とポリアミン類のマイケル付加反応により得られる熱硬化性のマレイミド化合物を使用しても良好な結果を得ることが可能である。

【 0 0 3 3 】

本件発明に係る樹脂化合物の中の、熱硬化性を有するマレイミド化合物の含有率は、樹脂化合物の総量を 1 0 0 重量部としたとき、1 0 ～ 5 0 重量部であることが望ましい。当該マレイミド化合物が、1 0 重量部未満であれば、銅張積層板の絶縁層として用いて、本件発明に係る樹脂化合物が硬化した状態となった場合

に、目的とするところである十分な難燃性が得られない。これに対し、当該マレイミド化合物を、50重量部以上用いた場合は、硬化した状態の樹脂が非常に脆くなるため、機械的な特性が悪くなり、得られるプリント配線板の耐衝撃性、耐荷重性等の信頼性を低下させる結果となるのである。このような、機械的特性の悪化は、例えば、テレビに内蔵されるマザーボードのように、数kgの荷重を持つフライバックトランス等の荷重が直接かかる場合のプリント配線板にとっては、極めて致命的な欠点となるのである。

【0034】

以上に説明した本件発明に係る樹脂化合物は、銅張積層板の層間絶縁層構成材として用いることで、その銅張積層板から得られるプリント配線板に優れた耐熱性及び耐燃性を付与することが可能となるのである。

【0035】

上述してきた本件発明に係る樹脂化合物を得るために用いる配合割合より、請求項7に記載したように、請求項1～請求項6のいずれかに記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物の製造方法であって、溶媒を除く樹脂化合物の総量を100重量部としたときに、エポキシ樹脂は20～70重量部、分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーは5～30重量部、熱硬化性を有するマレイミド化合物は10～50重量部、残部が必要に応じて添加される架橋剤及び分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤となる組成割合とし、これを溶媒中に添加し溶解した後の固形分が30～80重量%になるようにするものであることを特徴とするプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物の製造方法が導けるのである。

【0036】

ここで、各樹脂成分及び硬化剤等の配合割合の持つ意味については、上述した通りである。また、この請求項7において、「溶媒中に添加し溶解した後の固形分が30～80重量%」としたのは、この範囲において、樹脂付銅箔の樹脂層を形成する場合、若しくは樹脂シートを形成する場合等において、良好な樹脂層厚の制御が可能な、適正な粘度範囲が得られるのである。即ち、当該固形分が30重量%に満たない場合は、樹脂化合物の粘度が低く流動性が大きくなり過ぎて形

成する樹脂層等の膜厚が薄くなりすぎる傾向が強くなる。反対に、当該固形分が 80 重量%を越えると樹脂化合物の粘度が高く流動性が低くなり過ぎて形成する樹脂層等の膜厚が厚くなりすぎる傾向が強くなるのである。

【0037】

そして、本件発明に係る樹脂化合物を得るために用いる溶媒としては、請求項 8 に記載したように、N-メチルピロリドンとメチルエチルケトンとの混合溶媒であって、N-メチルピロリドン/メチルエチルケトン=50/50~40/60（重量比）の範囲の混合比としたものを用いることが好ましいのである。

【0038】

即ち、一般的に本件発明に係る如き樹脂を溶解するために用いる溶媒は、乾燥工程において揮発しやすいメチルエチルケトン等の成分を単独で用いることが望ましい。ところが、本件発明に係る樹脂の構成成分には、マレイミド化合物が含まれており、これを溶解することはメチルエチルケトン単独では殆ど不可能である。そこで、本件発明者等は、N-メチルピロリドンとメチルエチルケトンとの混合溶媒を用いることを考えたのである。

【0039】

このメチルエチルケトンとN-メチルピロリドンとの物性を比較すると、メチルエチルケトンの沸点が79.6℃であるのに対して、N-メチルピロリドンの沸点は200℃前後である。従って、N-メチルピロリドンはメチルエチルケトンに比べ、非常に揮発しにくいものと言える。これらのことから、N-メチルピロリドンの使用量は、本件発明において使用するマレイミド化合物の溶解が可能な範囲であって、且つ、可能な限り低く抑えたいのである。

【0040】

以上のことから、本件発明者等が、鋭意研究した結果、N-メチルピロリドンの混合量は最低でN-メチルピロリドン/メチルエチルケトン=40/60（重量比）のものであれば、本件発明で用いるマレイミド化合物を容易に溶解させることが出来ると判断した。そして、N-メチルピロリドンを/メチルエチルケトン=50/50（重量比）を越えると、通常要求される揮発速度を満足せず、工業生産性を満足しないものとなるのである。

【 0 0 4 1 】

これらの樹脂化合物を用いて、銅張積層板の層間絶縁層を構成する際には、以下に示す方法が考えられる。半硬化状態の樹脂シートに加工して、内層基材と外層用銅箔との間に、プリプレグを用いる場合と同様にインサートして、熱間プレス成形することで銅張積層板を得ることが可能となる。従って、請求項 9 には、請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物を半硬化状態のシート状とした銅張積層板製造用の絶縁層形成用樹脂シートとしている。そして、請求項 1 1 には、請求項 9 に記載の絶縁層形成用樹脂シートを用いて製造した銅張積層板としているのである。

【 0 0 4 2 】

この樹脂シートに加工する方法は、本件発明に係る樹脂化合物を、半硬化状態のままシート状に加工するものであっても、キャリアとなるプラスチック製フィルム上に所定厚さの樹脂層を形成し、使用時にキャリアを引き剥がして使用するものであっても構わない。

【 0 0 4 3 】

更に、請求項 1 0 には、請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載のプリント配線板の層間絶縁層構成用樹脂を用いて銅箔の表面に樹脂層を形成した樹脂付銅箔とし、請求項 1 2 には、請求項 1 0 に記載の樹脂付銅箔を用いて製造した銅張積層板としている。

【 0 0 4 4 】

これは、本件発明に係る樹脂化合物を用いて、樹脂付銅箔を製造し、この樹脂付銅箔を用いて銅張積層板を製造する事が出来るために、請求項として記載しているのである。

【 0 0 4 5 】

樹脂付銅箔の製造に当たっては、銅箔の内層基材との接着面に、いわゆるエッジコーター、ロールコーターと称される樹脂の塗工用装置を用いて、本件発明に係る樹脂化合物を所定の厚さ塗り、乾燥させることで、半硬化状態の樹脂層を銅箔表面に形成するのである。

【 0 0 4 6 】

この樹脂付銅箔を、通常の銅箔と同様に用いれば、プリプレグ等の絶縁層構成材料を用いることなく、銅張積層板の製造が可能となるのである。

【 0 0 4 7 】

以上のようにして得られた銅張積層板は、FR-4 プリプレグ等のように骨材を含まないため、表面の平滑性に優れており良好なレジストレーションが可能でファインピッチ回路の形成が容易となり、レーザー加工でのバイアホールの形成精度にも優れ、しかも耐熱性及び耐燃性にも優れたものとなるのである。

【 0 0 4 8 】

【発明の実施の形態】

以下に、発明の実施の形態を説明しつつ、本発明をより詳細に説明する。

【 0 0 4 9 】

第 1 実施形態： 本実施形態においては、ポリマー配合物を 30 重量部、1 分子あたり 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂を 30 重量部、熱硬化性を有するマレイミド化合物を 21 重量部、分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤を 19 重量部の配合として、樹脂化合物を得たのである。なお、ここで述べた配合割合は、全て固形分換算の割合を示している。

【 0 0 5 0 】

ここで、ポリマー配合物としたのは、分子内に架橋可能な官能基を有するポリマーとその架橋剤とを混合したものを意味している。具体的には、官能基として水酸基を含有するポリスチレン換算の重量平均分子量が 4800 のビスフェノール A 型フェノキシ樹脂と、その架橋剤であるブロックイソシアネート（コロネート AP 日本ポリウレタン製 商品名）とを 10 : 2（重量比）で混合したのである。

【 0 0 5 1 】

1 分子あたり 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂には、エポキシ当量 195 のオークレゾール型エポキシ樹脂を用いた。

【 0 0 5 2 】

熱硬化性を有するマレイミド化合物には、N, N' - (4, 4 - ジフェニルメ

タン) ビスマレイミドを用いた。

【0053】

分子内にトリアジン環を含有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤には、LA-7054 (大日本インキ製 ATノボラック樹脂) を用いた。

【0054】

そして、上記の配合の樹脂をN-メチルピロリドン/メチルエチルケトン=50/50 (重量比) の混合溶剤に入れ、固形分が40重量%になるよう攪拌溶解して樹脂化合物を得た。

【0055】

第2実施形態： 本実施形態において樹脂化合物の製造には、基本的には、第1実施形態で用いたと同様の配合割合を用いた。従って、重複する説明となる部分は省略するものとし、異なる部分のみを説明することとする。

【0056】

異なる部分は、第1実施形態で用いたポリマー配合物に代えて、分子の末端に水酸基を有するポリエーテルサルホン樹脂を用いた点にある。このときにポリエーテルサルホン樹脂は、特に架橋剤を加えることなく、エポキシ樹脂と架橋反応を起こすので、特に架橋剤は別個に添加しないものとした。この配合物を実施例1と同様の方法により樹脂付き銅箔、多層銅張りプリント配線板を得た。

【0057】

第3実施形態： 本実施形態では、第1実施形態で用いた樹脂の配合割合を変更した樹脂化合物を製造したものであり、配合割合のみが異なる。従って、重複した説明となる部分は省略し、配合割合のみを説明することとする。

【0058】

ポリマー配合物を20重量部、O-クレゾール型エポキシ樹脂を40重量部、N, N'- (4, 4-ジフェニルメタン) ビスマレイミドを26重量部、ATノボラック樹脂を14重量部の配合割合とした。なお、これらは固形分換算としての、配合割合である点も第1実施形態と同様である。

【0059】

更に本件発明者等は、本件発明に係る樹脂化合物の性能を、従来技術のレベル

と対比するための比較用の樹脂化合物を製造した。これらの樹脂化合物は、以下に比較例 1 ～ 比較例 3 として示している。

【 0 0 6 0 】

比較例 1 : 第 1 実施形態で使用したと同一品種の樹脂を用いて、各樹脂の配合割合を、次のように変更して樹脂化合物を得た。

【 0 0 6 1 】

ここでの配合割合は、ポリマー配合物を 3 0 重量部、オークレゾール型エポキシ樹脂を 4 3 重量部、ATノボラック樹脂を 2 7 重量部とした。これらも固形分換算を基準とした割合である。

【 0 0 6 2 】

比較例 2 : 第 1 実施形態で用いたポリマー配合物に代え、反応性の官能基を持たないポリエーテルサルホンを用いて、樹脂化合物を得た。このときの配合割合及び製造条件は、第 1 実施形態と同様である。

【 0 0 6 3 】

比較例 3 : 第 1 実施形態で用いた AT ノボラック樹脂に代え、市販のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤を用いて、樹脂化合物を得たのである。このときの配合割合及び製造条件は、第 1 実施形態と同様である。

【 0 0 6 4 】

以上の第 1 実施形態～第 3 実施形態、比較例 1 ～ 比較例 3 で得られた樹脂化合物の性能を確認するため、これらの樹脂化合物を、公称厚さ $18\mu\text{m}$ の電解銅箔の粗化面に塗布し、風乾後、 160°C で 5 分間加熱して、半硬化状態の樹脂層を有する樹脂付銅箔を得た。このときの樹脂層の厚さは $80\sim 82\mu\text{m}$ であった。この樹脂付き銅箔を所定の回路が形成された FR-4 内層基材（コア厚さ 0.5mm 、銅箔厚さ $35\mu\text{m}$ ）の両面に熱間プレス成形により張り付けた。樹脂付銅箔は、その樹脂層が内層基材と接触するように重ね、圧力 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 180°C にて 2 時間の熱間プレス成形を行い、4 層の銅箔層を有する多層銅張積層板を得た。

【 0 0 6 5 】

そして、この多層銅張積層板を用いて、UL 7 9 6 規格及び UL 9 4 に基づい

た燃焼試験を行い、耐燃性の比較を行った。ここで行った試験の内容は、次の通りである。燃焼試験の試料は、長さ 1 2 7 m m、幅 1 2 . 7 m m のサイズとし、縁端部は滑らかな形状となるよう加工した。このとき、外層に位置する公称厚さ 1 8 μ m の導電材料である銅箔はエッチング除去し、外層銅箔を除去した後の板厚が 1 5 0 μ m であった。

【 0 0 6 6 】

また、耐熱性の評価には、2 6 0 $^{\circ}$ C の半田バスを用いて、外層銅箔を除去しない状態で J I S C 6 4 8 1 の 5 . 5 項に準拠した半田耐熱試験を行い、銅張積層板に膨れの発生する時間を測定した。

【 0 0 6 7 】

その結果を、表 1 に示している。この表 1 から分かるように、比較例 1 ～ 3 と第 1 実施形態～第 3 実施形態とを比較してみると、比較例の場合は半田耐熱性と耐燃性とを両立した物はなく、これに対し、各実施形態で得られた樹脂化合物を用いた場合には、半田耐熱性と耐燃性とを両立した特性を有するものとなり、非常にトータルバランスに優れた銅張積層板の製造が可能となるのである。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

試 料	半田耐熱性	耐燃性 (U L 燃焼試験)
	秒	グレード
第 1 実施形態	1 2 0 以上	9 4 V - 0
第 2 実施形態	1 2 0 以上	9 4 V - 0
第 3 実施形態	1 2 0 以上	9 4 V - 0
比 較 例 1	1 2 0 以上	9 4 V - 1
比 較 例 2	2 0	9 4 V - 0
比 較 例 3	1 2 0 以上	9 4 V - 1

【 0 0 6 9 】

なお、耐燃性を表すグレードである、9 4 V - 0 グレードとは、規格に定めた

条件でバーナーを用いて、銅張積層板試料に第1回目の接炎を9.5～10.5秒間行い、バーナーを所定距離遠ざけ炎が消えるまでの残炎時間(t_1)、同様の操作で第2回目の接炎を行った場合の残炎時間(t_2)と残燼時間(t_3)とを測定する。このとき、 t_1 、 t_2 が共に10秒以下、 $t_1 + t_2$ が50秒以下、 $t_2 + t_3$ が30秒以下の条件を満たし、試料を保持するクランプまでの残炎または残燼が無く、標識用に用いる所定の綿に発火物質又は滴下物の無いことの条件を満たした物をいい、5枚1組の試料の全てが、この要件を満たすことを求めた物である。

【0070】

これに対し、94V-1グレードとは、規格に定めた条件でバーナーを用いて、銅張積層板試料に第1回目の接炎を9.5～10.5秒間行い、バーナーを所定距離遠ざけ炎が消えるまでの残炎時間(t_1)、同様の操作で第2回目の接炎を行った場合の残炎時間(t_2)と残燼時間(t_3)とを測定する。このとき、 t_1 、 t_2 が共に30秒以下、 $t_1 + t_2$ が250秒以下、 $t_2 + t_3$ が60秒以下の条件を満たし、試料を保持するクランプまでの残炎または残燼が無く、標識用に用いる所定の綿に発火物質又は滴下物の無いことの条件を満たした物をいい、5枚1組の試料の全てが、この要件を満たすことを求めた物である。従って、94V-0グレードの耐燃性は、94V-1グレードの耐燃性に比べて非常に厳しい物であり、本件発明に係る樹脂化合物を用いた銅張積層板は、耐熱性に優れ、且つ高い難燃性を有することが分かるのである。

【0071】

【発明の効果】

本件発明に係る樹脂化合物を用いて銅張積層板の層間絶縁層を構成することで、銅張積層板若しくはプリント配線板に関する耐熱性及び耐燃性の双方ともに大幅に改善し、ファインピッチ回路の形成、レーザー穴明け加工の容易な銅張積層板の提供を可能とし、更に、プリント配線板の製造工程及び使用時の安全信頼性を極めて高くすることができる。従って、家電製品、各種電子製品等の発火事故を防ぎ、プロダクト ライアビリティの観点からも優れた製品供給を可能とするのである。しかも、本件発明に係る樹脂化合物は、ハロゲン元素を含まず、自然

環境保護の観点からも望ましい物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン元素を含まず、且つ高い難燃性を有し、優れた耐水性、耐熱性、および基材と銅箔との間の良好な引き剥がし強さを有する樹脂付き銅箔を提供する。

【解決課題】 プリント配線板の層間絶縁層を構成するために用いる樹脂化合物において、当該樹脂化合物は、窒素が5～25重量%であるエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ系樹脂と、熱硬化性を有するマレイミド化合物とを含み、ハロゲン元素を含有しない組成を有するものであることを特徴とするプリント配線板の層間絶縁層構成用の樹脂化合物を用いることによる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006183]

1. 変更年月日 1999年 1月12日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都品川区大崎1丁目11番1号
氏 名 三井金属鉱業株式会社